

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-43659

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)3月8日
 G 03 C 7/38 7265-2H
 // C 07 D 487/04 136 8115-4C
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑮ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑯ 特 願 昭58-151354

⑰ 出 願 昭58(1983)8月19日

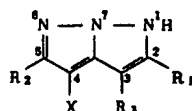
⑱ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 忠 久 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
 ⑳ 発 明 者 古 館 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
 ㉑ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
 会社

明 細 書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするヘロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法。



一般式 (I)

但し、Xは水素原子またはカップリング助剤基を置き、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を置き、R₁、R₂、R₃またはXで2個体以上の多量体を形成してもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ヘロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプ

ラーであるノール-ピラゾロン (ノール-ピラゾール) を使用する画像形成法に関する。

露光されたヘロゲン化銀を酸化物として、酸化された芳香族ノール-ピラゾロン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはノール-ピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンゾイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどノール-ピラゾロン類であつた。

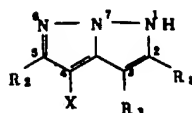
しかしながらノール-ピラゾロン系カプラーが形成される色素は、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在して色にのりの原因となつていたり、光、熱に対する恒率性についても比較的優れてはいるものの未だ十分満足できるレベルのも

のではない。

本発明の発明者は、 γ -ピラズロン系カプラーの問題を改良すべく、新しいマゼンタ発色を示す骨格を探索した結果、可視領域には高吸収を示めず、色像の再現性の高い、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがって本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色強度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用製造も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現象主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法により達成された。



一般式(I)

但し、式中、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R₁、R₂、R₃は水素原子または置換基を表わし、R₁、R₂、R₃またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(I)において好ましくは、R₁、R₂、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スル

フィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わす。R₁、R₂、R₃またはXは2個の基となりビス体を形成してもよい。

また一般式(I)であらわされるカプラー基がポリマーの主鎖または側鎖に存在するポリマーカプラーの形でもよく、特に一般式であらわされる部分を有するビニル単量体から導かれるポリマーは好ましく、この場合R₁、R₂、R₃、Xがビニル基をあらわすか、連結基をあらわす。

さらに詳しくは、R₁、R₂、R₃は各々水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フェノキシプロピル基、2-ヘキシルス

ルホニル-エチル基、シクロペンチル基、ベンジル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えば、ドデシルスルホニルオキシ基、等)アシルアミノ

基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ロー(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、ロー(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、ロー(4-1-4-ヒドロキシフェニルホルニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、3-クロロアニリノ基、3-クロロ-4-テトラデカンアミドアニリノ基、3-クロロ-4-デシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、3-クロロ-4-ロー(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えば、N-スクシノイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、4-(3-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、

等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、3-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、3-ブトキシ-5-1-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、3-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ置チオ基(例えば、3-ベンゾチアゾリルチオ基、等)アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジ-1-tert-ブチルフェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、3-メチルオキシ-5-1-ブチ

ルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(3-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-1-tert-ブチルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-1-tert-ブチルフェノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタンスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチ

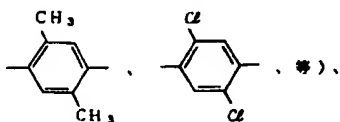
ルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を要し、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸基原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、4-ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、3-フェニルオキシ基、3-フェノキシエトキシ基、3-フェニルテトラゾリルオキシ基、3-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼン

スルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプチドフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N, N-ジエチルスルファモイルアミノ基、ノビペリル基、3, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノベンジル-エトキシ-3-ヒダントニル基、2-N-1, 1-ジオキソ-3 (2H)-オキサゾ-1, 2-ベンゾインチアゾリル基、2-オキサゾ-1, 3-ジヒドロ-1-ピリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール-ノイル、3-または6-プロモ-ベンゾトリアゾール-ノイル、5-メチル-1, 2, 3, 4-トリアゾール-ノイル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-1-ヒダントニル基、ノベンジル-5-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントニル基、5-メチル-1-テトラゾリル基、等)、アリールアゾ基 (例えば、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピ

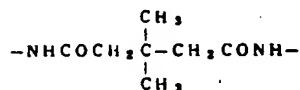
ロイルアミノフェニルアゾ基、2-ナフタルアゾ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェニルアゾ基、等)、イオウ原子で連結する基 (例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ヒオキシルフェニルチオ基、4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、2-ブトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサンスルホニルエチル)-5-ter-1-オクタフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、ノエトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ドデシルチオ-5-チオフェニルチオ基、2-フェニル-3-ドデシル-1, 2, 4-トリアゾリル-5-チオ基、等) を要す。


R₁, R₂, R₃ または X が 2 個の基となつてビス体を形成する場合、好ましくは R₁, R₂, R₃ は置換または無置換のアリレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、1, 1'-ジシレン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, 等)、置換ま

たは無置換のフェニレン基 (例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、

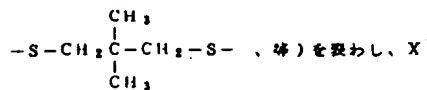


-NHCO-R₂-CONH-基 (R₂ は置換または無置換のアリレン基またはフェニレン基を要し、例えば -NHCOCH₂CH₂CONH-,



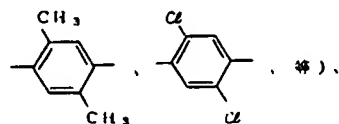
-NHCO--CONH-, 等)、

-S-R₂-S-基 (R₂ は置換または無置換のアリレン基を要し、例えば、-S-CH₂CH₂-S-,

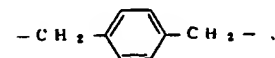


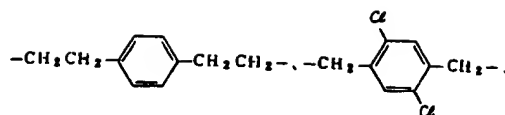
は上記の基を適当なところで 2 個の基にしたものを要す。

一般式 (I) であらわされるものがビニル単量体に含まれる場合の R₁, R₂, R₃, X であらわされる連結基は、アリレン基 (置換または無置換のアリレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1, 1'-ジシレン基、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-, 等)、フェニレン基 (置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、



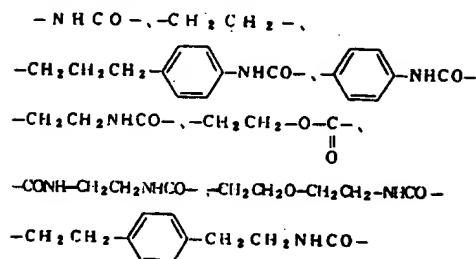
-NHCO-, -CONH-, -O-, -OCO- およびアリレン基 (例えば、





等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。



なおビニル基は一般式(I)であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1〜4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を装束す。

一般式(I)であらわされるものを含む単量体は芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共重合ポリマーを作つてもよい。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アシアクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*i*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ペンチルアクリレート、*n*-オクタールアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、

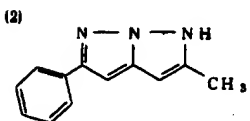
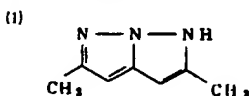
ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリアンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、*N*-ビニル- γ -ピロリドン、*N*-ビニルピリジン、および γ -および ϵ -ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一層に使用することもできる。例えば*n*-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

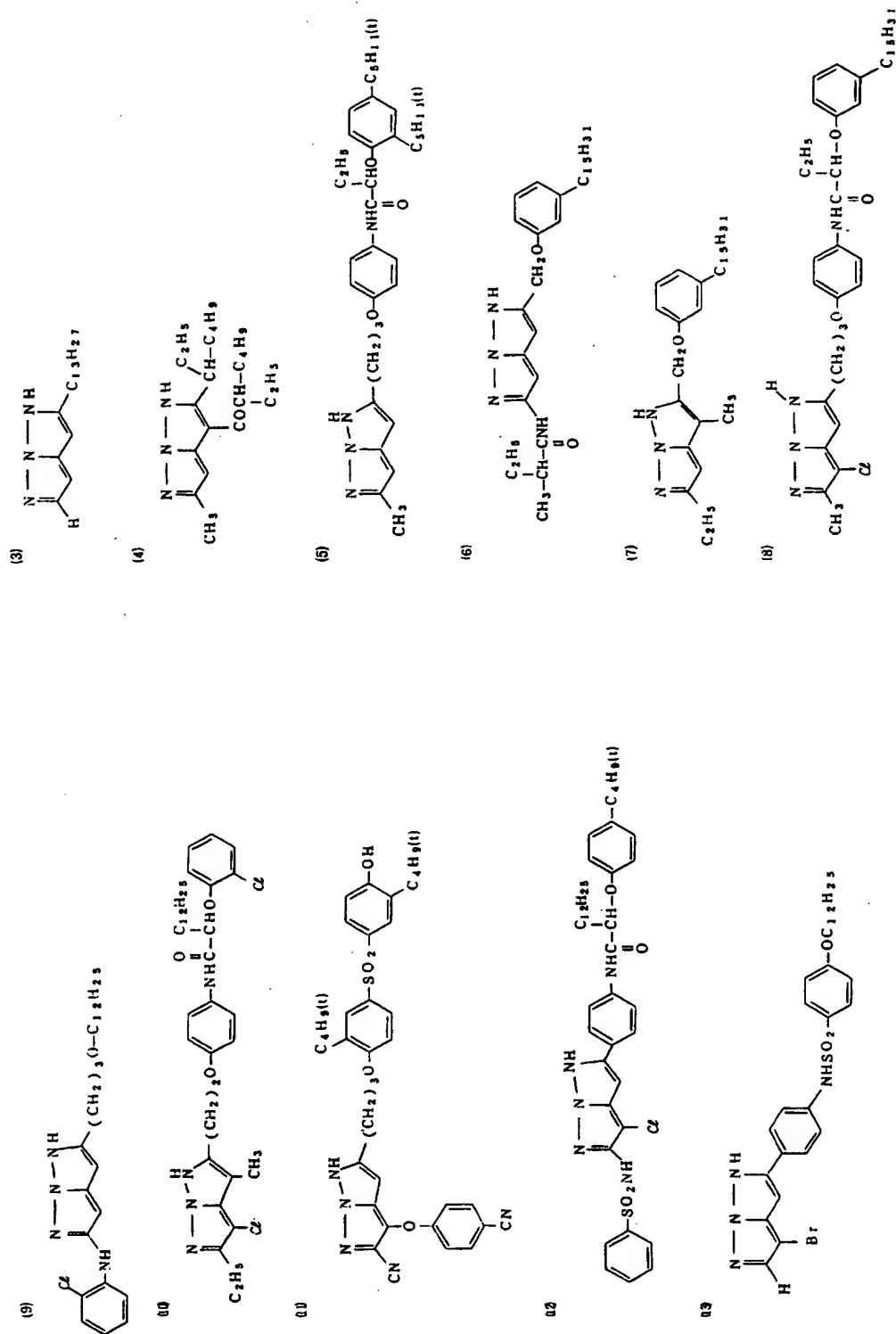
ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単量体は形成される共

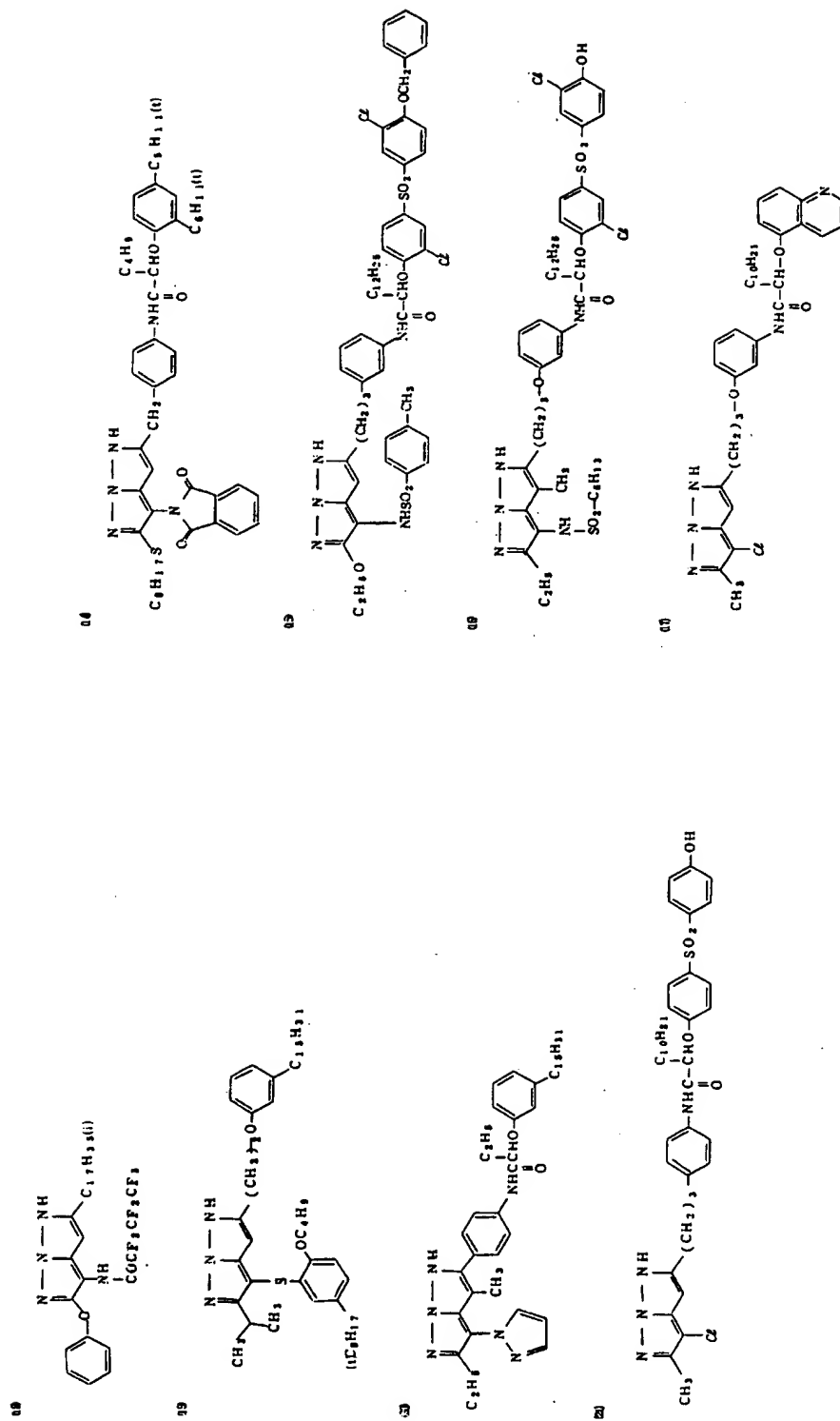
重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可溶性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

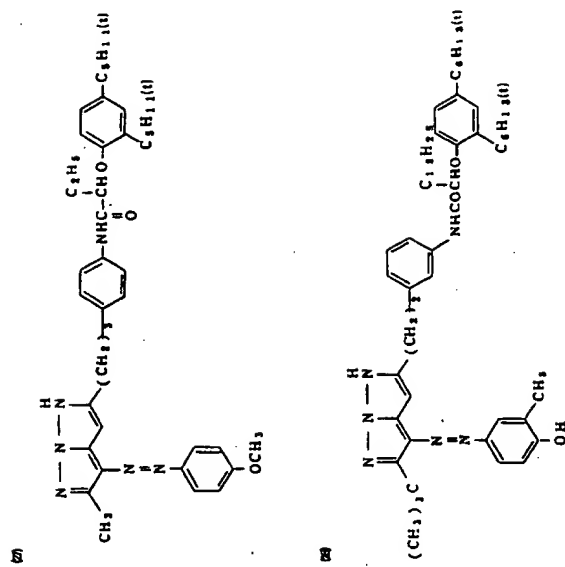
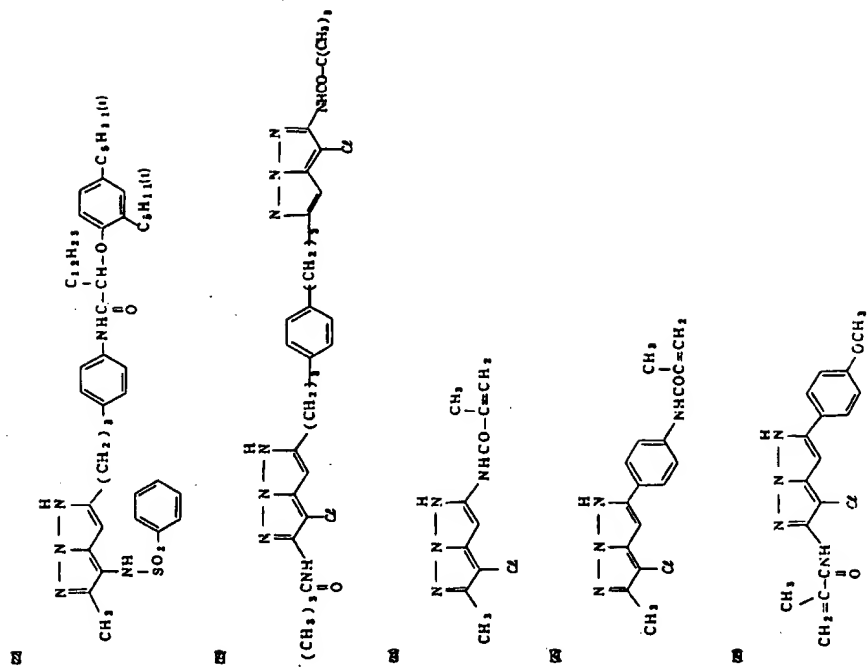
本発明に用いられるポリマーカプラーは水溶性のもので、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーおよびこれらのビニル単量体の具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。



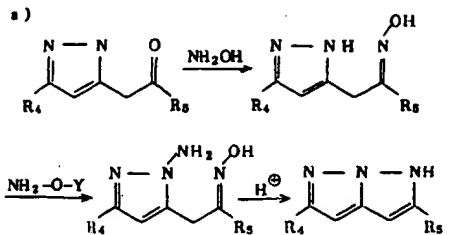






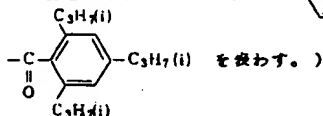
本発明のカプラーは一般的に下記に示す方法で合成することができる。

1. 骨格合成

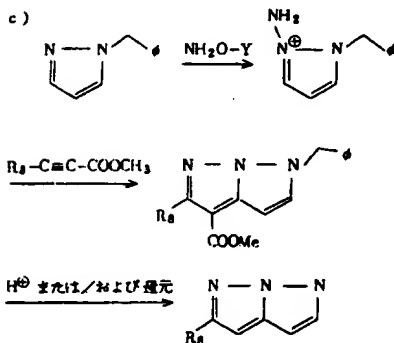


(R_4 、 R_5 は、アルキル基、アリール基、ヘテ

ロ環基を表わし、 Y は SO_3H 、



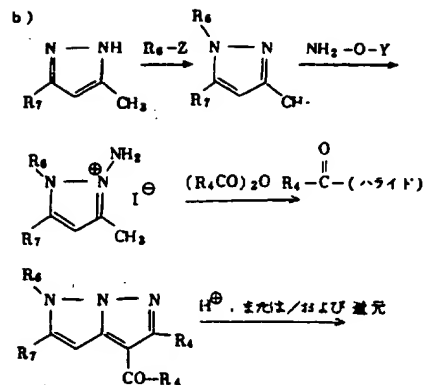
記と同様の意味を表わす。)



(R_8 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、等を表わし、 Y は上記と同様の意味を表わす。)

2. ポリマーカプラー合成

ポリマーカプラーの合成法は例えば溶液重合および乳化重合があるが、まず溶液重合については米国特許 3,451,820 号、特開昭 58-28745 号に記載の方法で合成でき、一般式(I)



(R_6 は、アシル基、ベンジル基、シリル基等の保護基を表わし、 R_7 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、等を表わし、 R_4 、 Y は上

であらわされる部分を含む単体カプラーと非発色性エチレン単体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタクリル酸のようなアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30-100℃位)で重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー放射等による化学的作用としてパーオキシド、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルカノート等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機溶媒への抽出、蒸留、あるいは水への添加によつて重合体を分離することができる。また乳化重合法については米国特許 3,370,952 号に記載の方法で合成することができる。

3. カップリング触媒基の導入法

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の β -当量母核カプラー、 α -H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾール型カプラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体を α - β -炭素を触媒とする水素添加、 β - α -炭素による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、 β -ヒドロキシ- α -H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米特許第3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米特許第3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、 α -炭素等

を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、 β -アミノ- α -H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、 N -クロロコハク酸イミド、 N -ブロモスクシンイミド等によつて β 位をハロゲン化し、その後、特公昭54-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、 β 位に窒素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、 β 位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、 β または α 電子系芳香族窒素ヘテロ環を β 位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されている

ように前記第2の方法で合成した β -ハロゲン体に対して3倍モル以上の β または α 電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し 50°C ～ 150°C で無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、 N -メチルピロリドン、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、 50°C ～ 150°C で加熱することによつて β 位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環を導入することができる。

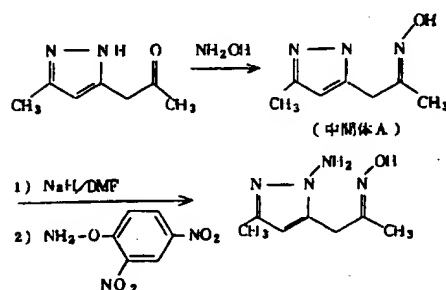
(3) イオウ原子を連結する方法

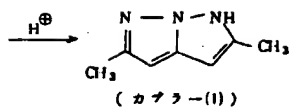
芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が β 位に置換したカプラーは米特許第3,227,354号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した β -当量/ α -H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾール系カプラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を β 位に導入する方法としては米特

許第3,264,723号記載の方法、すなわちカプラーのカップリング活性位にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法と S -(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩)によつて工程で合成する方法とが有効である。

合成例1(例示カプラー(1))

2,5-ジメチル- α -H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾールの合成
(合成スキーム)





a) 中間体Aの合成

3-(3-オキシプロピル)-5-メチルピラゾール(2,6-ジメチル-7-ピロンと希水ヒドラジンを反応させ、3-(3-ヒドラジノ)-5-メチルピラゾールを定量的に得た後、これを、耐性水溶液中、亜硝酸ナトリウムと反応させて、定量的に3-オキシプロピル誘導体に変換。参考文献 R.G. Jones and M.J. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4048 (1953), R.N. Castle and M. Onoda, *J. Org. Chem.*, **26**, 4465 (1961), 9.5gと塩酸ヒドロキシルアミン9.5gをエタノール60mlに加えた。これに水酸化ナトリウム8.2gの水溶液(60ml)を滴下したのち、4時間加熱還流した。減圧濃縮してエタノールを除いたのち、酢エテで抽出した(50ml×3)。酢エテ

酢酸エテルで抽出した(30ml×3)。酢酸エテル層を無水硫酸マグネシウム上で乾そうしたのち、減縮し、シリカゲルカラムクロマト(30g、ヘキサソ:酢酸エテル=2:1)で分取し30mgの固体を得た。

元素分析 理論値 H(6.71%), C(62.30%), N(31.09%)
($C_7H_9N_3=135.17$)
実験値 H(6.70%), C(62.31%), N(31.11%)

重クロロホルム中のNMRスペクトルは δ 8.8(br, 1H) ppm, 3.5*(d, 2H, J=1.4 Hz) ppm, 2.5*(s, 6H) ppmで、メチレン構造をとっている事を示している。

合成例2(例示カプラーII)

1-H-4-クロロ-5-メチル-3-(3-[4-{2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)ホルムル]フェノキシ]ドデカンアミド]フェニ

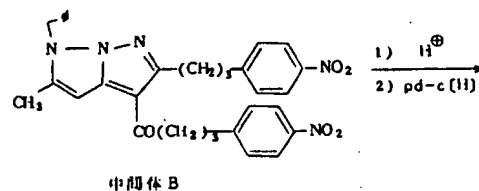
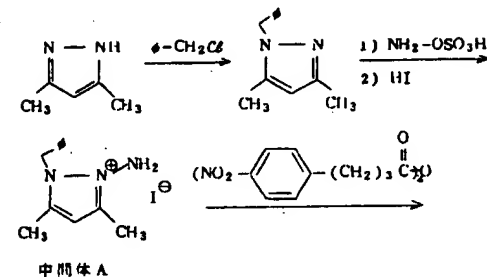
ル)プロピル)ピラゾロ[1,5-b]ピラゾールの合成

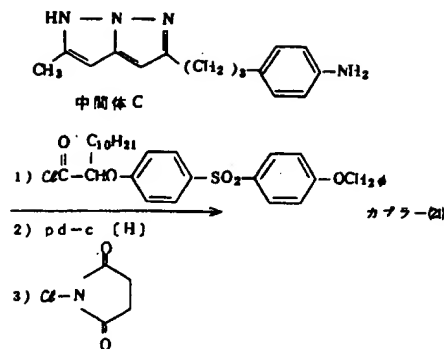
b) カプラー-IIの合成

3-(3-オキシプロピル)-5-メチルピラゾール0.92gをDMF 8mlに溶かし窒素気流下で0°Cに冷却する。これに水素化ナトリウム(60% in mineral oil)0.24gを加え、0°Cで10分間、さらに室温で10分間かくはんした。これにO-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン1.2gを加え、室温で10分間かくはんした。これを飽和炭酸水30mlに注ぎ、酢酸エテル抽出した(50ml×3)。酢酸エテル層を無水硫酸マグネシウム上で乾そうしたのち、減縮し、シリカゲルカラムクロマト(30g, $CHCl_3:MeOH=30:1$)で分取し、2-アミノ体(目的物)と1-アミノ体の混合物(1:1)0.40gを得た。これを混合物のまま10mlのエタノールに溶かし、減圧液2.0mlを加えて2時間加熱還流した。水20mlを加えたのち、減圧濃縮してエタノールを除き、

3-(3-オキシプロピル)ピラゾロ[1,5-b]ピラゾールの合成

(合成スキーム)(以下において ϕ はフェニル基を示す)





特開昭58-45512号明細書に記載の方法を使用して合成した、1-ベンジル-2-アミノ-3,5-ジメチルピラゾリウムアイオダイド(中間体A)3.3gを200mlのDMFに溶解し、160gの無水4-ニトロフェニル酸、37gのトリブチルアミンを加え110°C〜120°Cで4時間加熱撹拌した。過剰のDMFを減圧除去し、残液にクロロホルムを加し、有機化合物を抽出した。クロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで

乾燥の後ろ紙除去し残留物を得た。この残留物をシリカゲルカラムクロマトで分離精製し、非極性部分に目的物の中間体Bを、2.8g得た。

この中間体B、2.8gをエタノール300mlに溶解し、この中に100mlの濃硫酸を加え6時間加熱撹拌した。水酸化ナトリウム水溶液で中和後、酢酸エチルで抽出操作を施し、粗アミン化生成物を17.5g得、これを100mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解し5gの10%Pd-炭素を加し、水素圧、50気圧で、40°Cの温度をかけ、12時間オートクレーブ中で水素添加した。Pd-炭素を通過したTHF溶液を手短かに減圧蒸留し、粗アミン体(中間体C)の粉末を7.6g得た。中間体C、7.5gを100mlのアセトニトリルと100mlのジメチルアセトアミドに溶解し、スチーム浴上70°Cに加熱した後、16.4gの2-(4-(4-ベンジロキシフェニル)スルホニル)フェノキシドデカノイルクロリド(特開昭58-42045号明細書に記載の方法により合成)を加え、4時間加

熱撹拌した。反応液に酢酸エチルを加し、抽出操作を施し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ液除去した。残留物21.7gを200mlのTHFに溶解し、10gの10%Pd-炭素を加し、室温で、12時間水素添加した。還元後、Pd-炭素を通過し、ろ液を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトで精製しカプラー(四)の四当量母核を粉末として18.4g得た。

この化合物18gを100mlのクロロホルムに溶解し、N-クロロスクシンイミド3.3gを加え撹拌した。析出したスクシンイミドをろ過し、ろ液を良く水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、ろ液除去し、無色のカプラー(四)の粉末を17.1g得た。

元素分析

($\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{SO}_5$) Cl =719.3)

理論値 H(6.59%), C(65.12%),

N(7.79%)

実験値 H(6.54%), C(65.14%),

N(7.81%)

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像液に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はヘロゲン化銀1モル当り 2×10^{-3} モル〜 5×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-2} 〜 5×10^{-1} モルであり、ポリマーカプラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようポリマーカプラーの添加量を調節すればよく、発色現像液に添加して用いるときは溶1000cc当り0.001〜0.1モル、好ましくは0.01〜0.05モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色彩形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との酸化カフプリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルタロンカプラー、副酸アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプ

ーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアノカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にプラスト基とよばれる疎水基を有する非凝縮性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し等当量性あるいは過当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像とともに現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるD.I.R.カプラー）であつてもよい。

又、D.I.R.カプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色D.I.R.カップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた二層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,323,037号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクタルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクタルフタルフォスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクタール）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブチルシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメチン酸エステル類（例えばトリメチン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、ジブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ

れる。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59944号に記載されている混合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合に、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマーカプラーラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマーカプラーをいつらん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたものをラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマーカプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスさらには層構造ポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてもよい。

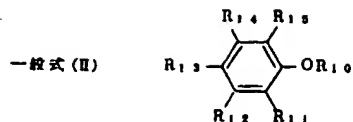
水可溶性ポリマーカプラーについては米国特許3,155,510号、同3,221,552号、

同3,299,013号、RD-19033号に記載の方法で作ることができ、ポリマーカプラーラテックスについては、親油性ポリマーカプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3,431,820号に、乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4,080,211号、同3,370,952号、同3,926,436号、同3,767,412号、英特許1,247,688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラーを含有するハロゲン化銀感光材料を用いるときである。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。



但し、 R_{10} は水素原子、アルキル基、アリー
ル基、ヘテロ環基を被わし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、
 R_{14} 、 R_{15} は各々水素原子、ヒドロキシ基、ア
ルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルア
ミノ基を被わし、 R_{13} はアルキル基、ヒドロキ
シ基、アリール基、アルコキシ基を被わす。また
 R_{10} と R_{11} は互いに閉環し、5員または6員
環を形成してもよく、その時の R_{12} はヒドロキ
シ基、アルコキシ基を被わす。さらにまた R_{10}
と R_{11} が閉環し、メチレンジオキシ環を形成し
てもよい。さらにまた R_{13} と R_{14} が閉環し、
5員の炭化水素環を形成してもよく、その時の
 R_{10} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を
被わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,01
6号、同3,982,944号、同4,254,

216号明細書、特開昭55-21,004号、
同54-143,530号明細書、英国特許公開
2,077,433号、同2,062,888号
明細書、米国特許3,764,337号、同3,
432,300号、同3,374,627号、同
3,573,050号明細書、特開昭52-15
2225号、同53-20327号、同53-1
7,729号、同55-6321号明細書、英国
特許1,347,556号、英国特許公開2,0
66,975号明細書、特開昭54-12,33
7号、同54-31,625号明細書、米国特許
3,700,455号明細書に記載された化合物
をも含む。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール
画像をあたえるように適量と割合がよい。シアン
発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は
約400から720nmの間であり、マゼンタ発
色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は
約500から580nmの間であり、黄色発色剤
から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400

から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ
防止剤として、ヒドロキノン誘導体、アミノフ
エノール誘導体、変換子酸誘導体、アスコルビン
酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性
コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例え
ば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール
化合物(例えば米国特許3,533,794号に
記載のもの)、4-アゾリドン化合物(例えば
米国特許3,314,794号、同3,352,
681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物
(例えば特開昭56-2784号に記載のもの)、
ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許3,7
05,803号、同3,707,375号に記載
のもの)、ブタジエン化合物(例えば米国特許4,
045,229号に記載のもの)、あるいは、ベン
ゾオキシドール化合物(例えば米国特許3,7
00,455号に記載のもの)を用いることがで
きる。さらに、米国特許3,499,762号、

特開昭54-48533号に記載のものも用いる
ことができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば
α-ナフトール系のシアン色素形成カプラー)や、
紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。こ
れらの紫外線吸収剤は特定の層に塗布されてい
てもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性
コロイド層にフィルター染料として、あるいはイ
ラジエーション防止その他種々の目的で水性性染
料を含有してもよい。このような染料には、
オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステ
リル染料、メロシアン染料、シアニン染料及び
アゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染
料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料
が有用である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、
その他によつて分光増感されてもよい。用いられ
る色素には、シアニン色素、メロシアン色素、
複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロ
ポラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、メチ

リル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、増感性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、3-チ

オキサゾリン-2,4-ジオン核、チアゾリン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビフル酸核などの5-6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,523,052号、同3,527,641号、同3,617,292号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公開43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含銀系異節環核置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,633,721号に記載のもの）、芳香族有機硫ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインゲン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,633,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀面像を形成する現像処理（黒白写真処理）、或いは、色素像を形

成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンсульホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他L.F.A.Mason著Photo-graphic Processing Chemistry (Focal Press刊、1966年)のP226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-6

特開昭60-43659(15)号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその例、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、灰化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保固剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色澤形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶせ剤、ノーフエニールノビラソリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,733号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)3,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

染色現像後の写真乳剤は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)など

の多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、エトリトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、特開昭59-241,966号、特公開59-8506号、特公昭59-8536号などに記載の漂白促進剤、特開昭59-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるヘロゲン化銀乳剤は、通常水溶性塩類(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ヘロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このヘロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ヘロゲン化銀、例えば塩臭化銀、灰臭化銀、塩灰臭化銀等を用いることができる。ヘロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、辺長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのヘロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状でもよく、特に長さ/厚みの比の値が5以上、特に10以上の平板粒子が粒子の全投影面積の50%以上の乳剤を用いてもよい。

又、別々に形成した2種以上のヘロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ヘロゲン化銀粒

子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photographic Process"(ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊；P. Giafkides(ピー・グラフィダ)著、"Chimie Photographique"(シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。

P. Giafkides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press刊、1966年)、V. I. Zelikan

et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジエフト法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熱波の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、

イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記Glaeser または Zelikmanらの著書あるいはH. Friessner編 "Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1964)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の銀水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレング

リコール化合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリンドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪族エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤;アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を

含むアニオン界面活性剤;アミノ酸塩、アミノアルキルスルホン酸塩、アミノアルキル硫酸塩又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤;アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環系第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

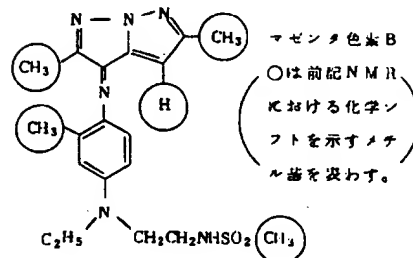
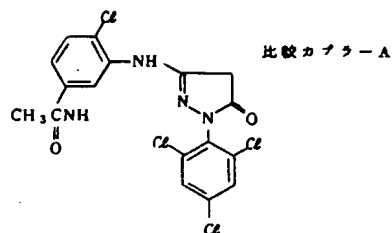
実施例1

本発明のカプラー(1)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mモルを10mlのエタノールに溶解し、この中のカラー現像主薬である4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン / 硫酸塩を1.3mモル溶解させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mモルを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mモルを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エタールと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エタール層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残液をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶融液はエタールエタールで行なった。本発明カプラー(1)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム(CCl_3)中、以下の通りである。

7.33 (d, 1H, $J=8.6\text{ Hz}$) ppm.
 6.66~6.46 (m, 2H) ppm. 4.2
 5 (s, 1H) ppm. 4.68 (br, 1H)
 ppm. 3.68~3.2 (m, 4H) ppm.
 2.98 (s, 3H) ppm. 2.40 (s, 4H)
 ppm. 2.3 / (s, 3H) ppm. 1.22
 (t, 3H, $J=6.9\text{ Hz}$) ppm

アンダーラインで示される4つのメチル基と芳香族水素の領域の6.25 ppmの吸収は下記構造式を満足する。この色素の融点は175~178°Cであった。



マゼンタ色素Bと比較カプラー-Aから形成されたマゼンタ色素の酢酸エタール中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高

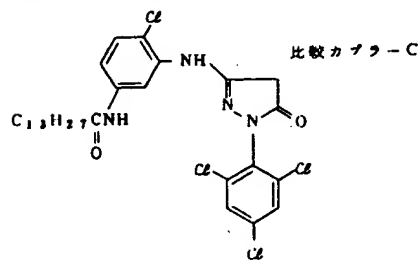
強度を1.0に規格化して比較した。

図1に示すように本発明のカプラーから得られる色素は、単純な骨格であるにもかかわらず、マゼンタ領域にmaxを有し、比較カプラー-Aから形成される色素に存在する400~450nm付近の吸収がない事がわかる。

実施例2

下記に示す比較カプラー-C、13gをトリオクタールホスフェート15ml、酢酸エタール15mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を疎水性塩化銀乳剤(RF45モル%, CFS5モル%)300g(銀13.5g含有)と混合し、塗布用助剤;ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬化剤;2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-8-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m²)

乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(5)を12.1g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてフィルムBを作成した。

同様に本発明のカプラー(4)を15.2g使用し、疎水性塩化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを作成した。

上記フィルムA~Cを感光計で1000ルツクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

処理液

ベンゾアルコール 1.5g
ジエチレントリアミン5酢酸 5g
KBr 0.4g
Na₂SO₃ 5g
Na₂CO₃ 30g
ヒドロキシルアミン硫酸塩 2g
4-アミノ-3-メチル-N-
エチル-N-β-(メタン
ルホンアミド)エチルアニリ
ン3/2H₂SO₄H₂O 4.5g
水で 1000mlにする pH 10.1
漂白定着液
チオ硫酸アンモニウム
(70wt%) 150ml
Na₂SO₃ 5g
Na(Fe(EDTA)) 40g
EDTA 4g
水で 1000mlにする pH 4.8
処理工程 温度 時間
現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒
水洗 28~33° 3分
処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ス
ーパスAAフィルターにて測定した。また色素像
の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフ
ィルム上での吸収も同吸収のないものであつた。
さらに上記A~Cの各試料をキセノン退色試験
器(20,000ルクス)で、3日間照射し、
照射後のマゼンタ濃度を測定した。これらの発色
特性および色像堅牢性の結果を表1に示す。

フ ィ ル ム	カ プ ラ ー	モ ル 比 A ₉ /C _D	最 大 濃 度	最 大 吸 収 波 長	濃 度1.0部分の キセノン退色器照 射後の濃度
A	比 較 カ プ ラ ー(C)	6	2.65	536nm	0.73
B	本 発 明 の カ プ ラ ー(5)	6	2.62	519nm	0.84
C	本 発 明 の カ プ ラ ー(2)	6	3.31	525nm	0.85

本発明の新規骨格から誘導されるカプラーは、
従来の5-ピラゾロン型カプラーと同様に十分な

発色濃度を与え、化合物例で代表される二当量カ
プラーは少ない露布銀量で高い発色濃度を与える
ことがわかる。また本発明の新規骨格から生成さ
れる色像の光堅牢性は従来の5-ピラゾロン型カ
プラーから形成される色像に比較し、堅牢である
ことをわかる。

4. 図面の簡単な説明

図1図は吸収スペクトルである。

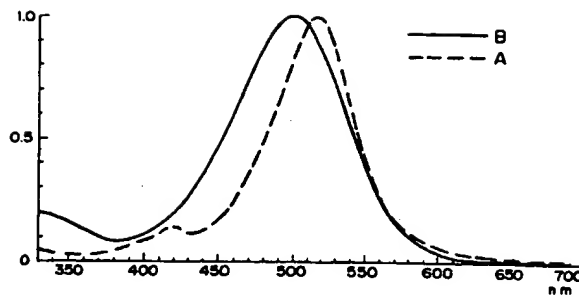
A …… 実施例1のカプラーAから生成する色素
の吸収スペクトルである(比較例)。

B …… 実施例1のカプラー(1)から生成する色素
の吸収スペクトルである(本発明)。

横軸は波長をあらわし、縦軸は吸収強度で1.
0に規格化されたものを示す。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

図 1



手続補正書

昭和59年11月/日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第15/334号
2. 発明の名称 カラー画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 資

方式
審査

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目20番30号
 富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (408) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
 の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載
 を以下のように補正する。

1 第4頁20行目の
 「ドデシル」を
 「ドデカン」

と補正する。

2 第7頁3行目の
 「ブテルアミド」を
 「ブタンアミド」

と補正する。

3 第7頁4行目の
 「フェノキシ」ブテル」を
 「フェノキシ」ブタン」

と補正する。

4 第7頁14行目の
 「N、Nの」を
 「N、N-」

と補正する。

6 第7頁/ 6行目の

「クシン」を

「クシン」

と補正する。

6 第/ 0頁/ 2行目の

「フエノキシル基」を

「フエノキシ基」

と補正する。

7 第/ /頁/ 3行目の

「スルファモノイル」を

「スルファモイル」

と補正する。

8 第/ /頁/ 8行目の

「ベンジル-エトキシ」を

「ベンジル-ターエトキシ」

と補正する。

8 第/ /頁/ 5行目の

「トリアゾール」を

「ナトラゾール」

と補正する。

10 第/ 3頁/ 3行目の

「テオフエニル」を

「テエニル」

と補正する。

11 第/ 3頁/ 4行目の記載を

「-NHCOR₂₀-CONH₂ (R₂₀ は置換または)

と補正する。

12 第/ 3頁/ 7行目の記載を

「-S-R₂₀-S-基 (R₂₀ は置換または無置換の)

と補正する。

13 第/ 5頁/ 3行目~ / 4行目の

「を脱むす。」を

「である。」

と補正する。

14 第/ 6頁/ 7行目~ 8行目の

「α-アルアクリル酸」を

「α-アルキルアクリル酸」

と補正する。

15 第/ 6頁/ 9行目の

「*p*-ヒドロキシメ」を

「*p*-ヒドロキシエチルメ」

と補正する。

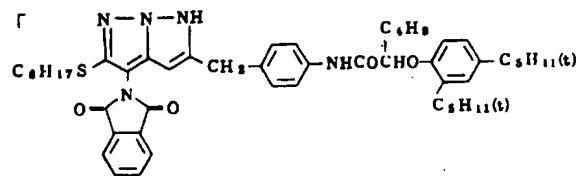
16 第/ 6頁/ 0行目の

「メチレンジビス」を

「メチレンビス」

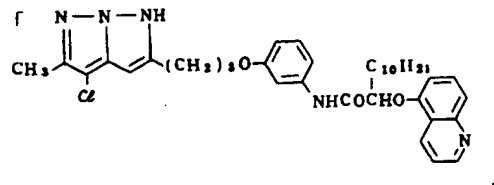
と補正する。

17. 第 2 / 頁の化合物 00 の構造式を



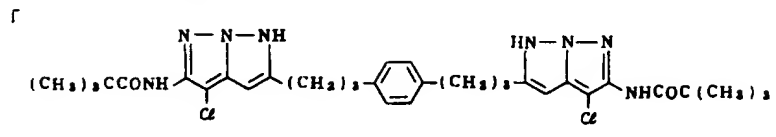
と補正する。

18. 第 2 / 頁の化合物 01 の構造式を



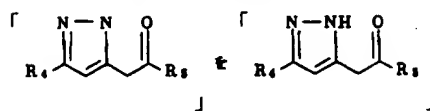
と補正する。

19. 第 2 / 頁の化合物 02 の構造式を



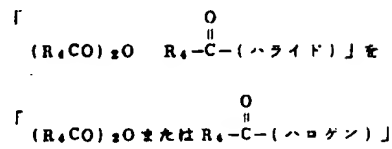
と補正する。

20. 第 2 / 頁最上段左の化合物



と補正する。

21. 第 2 / 頁の第 2 段目の反応式中の



と補正する。

22 第28頁10行目の

「100°位」を

「100°C位」

と補正する。

23 第29頁7行目の

「pb」を

「Pd」

と補正する。

24 第29頁20行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

25 第30頁18行目〜19行目の

「芳香族鹽素」を

「芳香族含鹽素」

と補正する。

26 第31頁3行目の

「芳香族鹽素」を

「芳香族含鹽素」

と補正する。

27 第31頁7行目の

「150°で」を

「150°Cで」

と補正する。

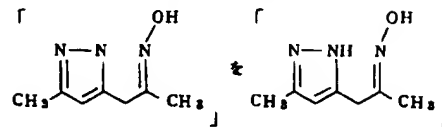
28 第31頁8行目の

「芳香族鹽素」を

「芳香族含鹽素」

と補正する。

29 第32頁の反応式上段右の化合物



と補正する。

30 第33頁8行目の

「耐性水溶液」を

「酸性水溶液」

と補正する。

31 第34頁4行目の

「オキシミノ」を

「オキシイミノ」

と補正する。

32 第34頁9行目の

「 \bar{O} 」を

「O」

と補正する。

33 第36頁最下段の反応式中の

「2) Pd-e (H)」を

「2) Pd-C (H)」

と補正する。

34 第37頁2段目の反応式中の

「2) Pd-e (H)」を

「2) Pd-C (H)」

と補正する。

35 第38頁10行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

36 第38頁12行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

37 第39頁4行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

38 第39頁6行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

39 第40頁3行目の

「R13、」

を削除する。

40 第47頁17行目〜18行目の

「ベンゾオキシドール」を

「ベンズオキサゾール」

と補正する。

41 第51頁3行目の

「アミノステル」を

「アミノステリル」

と補正する。

12 第6 / 頁7行目の

「COCl₂」を

「CDCl₃」

と補正する。

12 第6 / 頁2行目の

「図- /」を

「第 / 図」

と補正する。

14 第6 / 頁 / 0行目の

「表 /」を

「下換」

と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第 1 図

